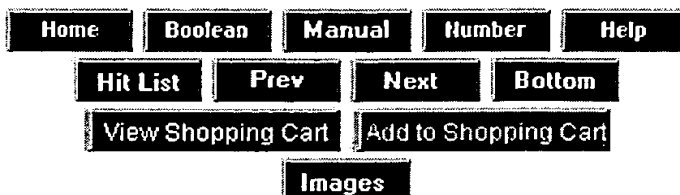


CORRES. TO JP #56-35134

**US PATENT & TRADEMARK OFFICE**
PATENT FULL TEXT AND IMAGE DATABASE

(22 of 32)

United States Patent**4,252,887****Dessauer****February 24, 1981****Dimers derived from unsymmetrical 2,4,5-triphenylimidazole compounds as photoinitiators****Abstract**

Photoimaging compositions comprising (A) 2,4,5-triphenylimidazolyl dimer having selected substituents on the 2,4 and 5 phenyl rings and an extinction coefficient determined in methylene chloride at 10.sup.-5 to 10.sup.-3 mol/liter at 350 nm of at least 4000 liters/mol-cm and at 400 nm of at least 250 liters/mol-cm; and at least one of (B1) leuco dye or (B2) addition polymerizable ethylenically unsaturated monomeric compound. The new imaging compositions are useful in preparing dual response photoimaging products such as proofing papers, printout paper, overlay films and photopolymerizable elements. Improved imaging speed is achieved at equal concentration levels when compared with conventional 2,4,5-triphenylimidazolyl dimers.

Inventors: Dessauer; Rolf (Greenville, DE)**Assignee:** E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)**Appl. No.:** 066373**Filed:** August 14, 1979**Current U.S. Class:**430/281.1; 430/283.1; 430/287.1; 430/288.1; 430/915;
430/917; 430/920; 522/16; 522/26; 522/79; 522/83; 522/89**Intern'l Class:**

G03C 001/68

Field of Search:430/281,915,283,287,288,905,916,917,920
204/159.18,159.23**References Cited [Referenced By]****U.S. Patent Documents**

<u>3445234</u>	May., 1969	Cescon et al.	96/90.
<u>3479185</u>	Nov., 1969	Chambers	96/84.
<u>3658543</u>	Apr., 1972	Gerlach et al.	96/90.
<u>3661461</u>	May., 1972	Dessauer	355/37.
<u>3784557</u>	Jan., 1974	Cescon	960/309.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—35134

⑫ Int. Cl.³
G 03 C 1/727
C 07 D 233/58
C 08 F 2/48
G 03 C 1/68

識別記号

庁内整理番号
6791—2H
7242—4C
6505—4J
6791—2H

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 27 頁)

⑭ 像形成性組成物

⑮ 特 願 昭55—112255
⑯ 出 願 昭55(1980)8月14日
優先権主張 ⑰ 1979年8月14日 ⑱ 米国(US)
⑲ 66373
⑳ 発 明 者 ロルフ・ディザウアー
アメリカ合衆国デラウェア州グ

リーンビル・ビー・オー・ボツ
クス3796番
㉑ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・ド・ネ
モアース・アンド・コンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケットスト
リート1007番
㉒ 代 理 人 弁理士 山下白

明 細 書

1 発明の名称 像形成性組成物

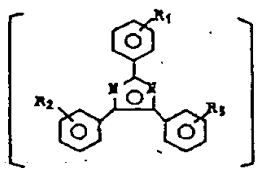
2 特許請求の範囲

1) (A) 2,4,5-トリフエニルイミダゾリル二量
体、および

(B) イミダゾリルラジカルにより染料に酸化
されるロイコ染料および付加重合性エチレ
ン性不飽和単量体化合物より成る群から選ば
れた少なくとも1種の化合物

の混合物を包含しており、しかも前記二量体

(A) が式



〔式中R₁は2-ブロモ、2-クロロ、2-フ
ルオロ、1~4個の炭素原子を有する2-ア

ルキルおよび2,4-ジクロロであり、R₂は2-
プロモ、2-クロロ、2-フルオロ、4-
クロロ、1~4個の炭素原子を有する2-ア
ルキル、2-シプロ、およびアルキル基が1
~4個の炭素原子を有する2-アルコキシで
あり、そしてR₃は3,4-ジメトキシ、3,4-
ジエトキシ、2,3-ジメトキシ、2,4,6-ト
リメトキシ、アルキル基が1~4個の炭素原
子を有する4-アルコキシ、および3,4-メ
チレンジオキシである〕を有し且つ10⁻⁵~
10⁻³モル/Lでメチレンクロリド中で測定し
て350nmに少くとも4000L/モル-cmとし
て400nmに少くとも250L/モル-cmの吸光
係数を有する2,4,5-トリフエニルイミダゾ
リル二量体であることを特徴とする、像形成
性組成物。

2) その水素の除去が異つた色の化合物を生成

るせるような1~2個の除去可能な水素を有するロイコ染料の少なくとも1種が存在せしめられており、ただしそのロイコ形が1個だけの除去可能な水素を有して得られる染料が陽イオン性の場合には染料のロイコ形と塩を形成する酸、有機酸または酸供給化合物もまたそこに存在せしめられることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の像形成性組成物。

- 3) ロイコ染料が、そのメタン炭素原子にペラ位にあるフェニル環の少なくとも2個の中にアミノ基およびO~C₆ジアルキルアミノ基よりなる群から選ばれた置換基を有しているトリフェニルメタン染料のロイコ形における酸の塩であり、そしてその酸が酸、有機酸または酸供給化合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第2項記載の像形成性組成物。

- 3 -

1~8項のいずれかに記載の像形成性組成物。

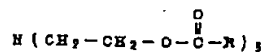
- 8) 重合体状結合剤がセルロースアセテートプレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第7項記載の像形成性組成物。
- 9) 2,4,5-トリアリールイミダゾリル化合物が2,2',4,4'-テトラヤス(オ-クロ-フェニル)-5,5'-ビス(メ-ジメトキシフェニル)-ビイミダゾール二量体であることを特徴とする、特許請求の範囲第1~8項のいずれかに記載の像形成性組成物。
- 10) 少なくとも1個の重合性エチレン性基を含有する少なくとも1種の付加重合性エチレン性不飽和化合物(II)を存在せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の光重合性組成物。
- 11) 遊離ラジカル生成性水素ドナー剤および活性メチレン化合物よりなる群から選ばれた少

- 5 -

- 4) (II)光活性化しうる酸化作用成分と還元作用成分とのレドックスカップルを混合物中に存在せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第2項または第3項記載の像形成性組成物。

- 5) 光活性化しうる酸化作用成分が主として430nm~550nm領域に吸収を示す多核キノンであることを特徴とする、特許請求の範囲第4項記載の像形成性組成物。

- 6) 還元作用成分が式



(式中Rは1~4個の炭素原子を有するアルキルである)のトリエタノールアミンのフェニルエステルであることを特徴とする、特許請求の範囲第4項または第5項記載の像形成性組成物。

- 7) (II)フィルム形成性重合体状結合剤を存在せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第

- 4 -

くとも1種の薬剤(II)を存在せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第10項記載の光重合性組成物。

- 12) その薬剤がロイコ染料であることを特徴とする、特許請求の範囲第11項記載の光重合性組成物。

- 13) フィルム形成性重合体状結合剤(II)を存在せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第10~12項のいずれかに記載の光重合性組成物。

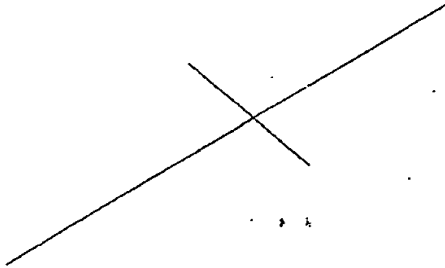
- 14) 重合体状結合剤がメチルメタクリレート含有重合体または共重合体であることを特徴とする、特許請求の範囲第13項記載の光重合性組成物。

- 15) (II)遷移移動剤を存在せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第10~14項のいずれかに記載の光重合性組成物。

- 6 -

16) 連鎖移動剤が2-メルカプトベンゾチアゾールであることを特徴とする、特許請求の範囲第15項記載の光重合性組成物。

17) 2,4,5-トリアリールイミダゾール化合物が2,2',4,4'-ブトラキス(オ-クロロフェニル)-5,5'-ビス(オ,p-ジメトキシフェニル)ビイミダゾール二量体であることを特徴とする、特許請求の範囲第10~16項のいずれかに記載の光重合性組成物。



- 7 -

ダゾールと組合せて例えば芳香族炭化水素、タマリン、カルボシアニン染料、ヒドロキシアレイン染料、アクリジン染料、アミノフェニルケトンその他のような多くの添加剤が使用されてきた。添加剤の使用は有効ではあるけれども往々にして所望されない。何故ならば、特定の添加剤の存在は処方コストを上昇させるのみならず、それは写真露、像形成性組成物中にその添加剤の存在を可能ならしめるような適当な溶解度特性および化学的性質を有する添加剤を発見し、最適処方を開発し、そして選ばれた添加剤に対する適当な且つ有効な量的制御を保持するための当業者の実験的作業を必要とする。既知の添加剤がヘキサアリールビイミダゾール含有像形成性組成物の典型的処方において有効であるということが見出されている。しかしある期間後には結晶化が生じて、望ましくない感度

- 9 -

3 発明の詳細な説明

本発明は像形成性組成物に関する。更に詳しくは本発明は選択的に置換させた2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体を含む像形成性組成物に関する。

ロイコ染料またはエチレン性不飽和単量体化合物のいずれか一方ならびにその他の添加剤と組合せてヘキサアリールビイミダゾール化合物を使用する写真露像形成性組成物は既知である。そのような組成物は紫外線スペクトルのより短い波長範囲の放射に感受性である。多くの理由の故にこれら組成物のスペクトル感度がスペクトルのより長波長範囲に拡大されるかまたはこれら組成物の反応性が増大せしめられてその結果それらがより安価な低エネルギー光源出露にもつとも効果よく感応しうることを望ましい。これを達成するために、ヘキサアリールビイミ

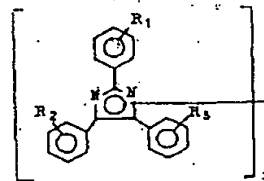
- 8 -

の低下および結晶形成部分での光反応性のときを生ぜしめる傾向がある。

前記の不利点を克服しそしてより長いスペクトル波長に感受性のヘキサフェニルビイミダゾール化合物を含むしそして上昇した放射反応性を有する処方が製造されることが望ましい。

本発明によれば、

(A) 式



(式中R₁は2-ブロモ、2-クロロ、2-フルオロ、炭素原子数1~4個の2-アルキルおよび2,4-ジクロロであり、R₂は2-ブロモ、2-クロロ、2-フルオロ、4-クロロ、炭素原子数1~4個の2-アルキル、2-シアノおよび

- 10 -

びアルキル基が1~4個の炭素原子を有する2-アルコキシであり、そしてR₃は3,4-ジメトキシ、3,4-ジエトキシ、2,3-ジメトキシ、2,4,6-トリメトキシ、アルキル基が1~4個の炭素原子を有する4-アルコキシ、および3,4-メチレンジオキシである]を有しそして10⁻⁵~10⁻³モル/分でメチレンクロリド中で測定して350nmに少くとも4000L/モル-cmそして400nmに少くとも250L/モル-cmの吸光係数を有する2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体および

(B1) イミダゾリルラジカルにより染料に酸化可能なロイコ染料および

(B2) 付加重合性エチレン性不飽和単量体化合物より成る群から選ばれた少くとも1種の化合物

の混合物を包含する像形成性組成物が提供され

-11-

インク中への包含、キノン(光活性化性酸化成分)および好ましくは色形成のための露光とは異つた波長での露光によつてヒドロキノンを生成させるために使用しうる水素ドナー化合物(還元成分)の包含、およびそれが色形成体の強度を限定させ露像の色形成を阻止する点に重合するまでは色形成を促進させる可溶剤として作用する光重合性化合物の使用。像形成性組成物にフィルム形成性重合体状結合剤を加えることが望ましい。適当な不活性樹脂を一般に処方の調製中に存在させ、そしてその中には可溶剤が普通に使用される。存在せしめるその他の成分としてはブロッキング防止剤、染料、および増感剤としては作用しない白色および有色の顔料その他があげられる。

特定の2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体および付加重合性エチレン性不飽和化合物

-13-

る。

本発明の像形成性組成物は特定の2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体およびロイコ染料かまたはその組成物が光重合性である場合にはエチレン性不飽和を有する化合物を包含している。ロイコ染料およびエチレン性不飽和化合物の両方を以下に記載のように組成物中に存在させることができる。特定の2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体およびロイコ染料を含有する像形成性組成物を安定化させて非像部分の色形成を阻止する。このような安定化の達成のためには次の方法が有効であることが発見された。遊離ラジカルトラップ例えばヒドロキノン、フェエドンその他を含有する溶液による処置、熱によりヒドロキノンの生成を招来するヒドロキノンの前駆体例えばジ第三級ブチルヒドロキノンのジヒドロビランブダクトのコーテ

-12-

を含有する光重合性組成物においては、遊離ラジカル生成性電子ドナー剤たる水素ドナー例えば有機アミン、メルカプタン、ある種のヘロゲン含有化合物、活性メチレン化合物その他を存在させることができる。光重合性組成物中に存在させることのできる任意成分は次のものである。フィルム形成性重合体状結合剤、不活性樹脂、連鎖移動剤、エネルギー伝達性染料、酸触媒去剤(スガベンジャー)、紫外線吸収剤その他。像露光後、有色トナーで調色することによるかまたは有機溶剤によりこの(層の形態にある)光重合性組成物中に像パターンを溶解することができる。

この写真画像形成性組成物に有用な特定の2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体は前記に定義されている。この二量体はイントララジカル不斉性として分類されるものを有してい

-14-

る。二量体に対するこの選ばれたトリフェニルイミダゾール前駆体はトリフェニルイミダゾール分子の面に垂直でそして前記式のX-O-X結合角を二分する面に関して非対称性である。

このタイプの不斉性はイミダゾール環の4位および5位のフェニル環の置換に依存する。それはトリフェニルイミダゾールへのベンジル(benzyl)前駆体の選択によつて決定される。本発明の組成物中に使用するに好ましい化合物はロイコ染料の不斉性下には延長された遊離ラジカル寿命を有する遊離ラジカル(すなわち再結合して相対する二量体を生成させる傾向のより低い遊離ラジカル)を生成させることが発見された。二量化は反応性低(すなわちイミダゾリル基)を像形成性組成物から除去するので、低下した二量化傾向は像形成速度および性能を強化させる。次の例1~10は選ばれたベンゾイ

-15-

ンホエビベンズアルデヒドがメタノール中で酢酸銅およびアンモニアの存在下に濃縮される「Ber.」第70巻第570頁(1937)の応用による本発明の不斉ヘキサフェニルイミダゾールの合成を説明する。別の製造法はベルギー特許第582417号明細書に開示のようにホルムアルデヒド溶液中で180~190°Cにベンジルおよびベンズアルデヒドを加熱することを包含する。

特定のトリフェニルイミダゾール二量体は像形成性組成物中の固体分の0.1~10.0重量%として充量性組成物の固体分の0.1~15.4重量%で存在せしめられる。

本発明の像形成性組成物の一成分を構成するロイコ染料は1個または2個の水素原子を有する染料の置元形であり、その水素原子を除去するとある場合には追加の電子と共に染料を生成する。そのような染料は例えばここに参照と

-16-

して包含される米国特許第3,445,234号明細書(第2欄第49行~第8欄第55行)に記載されている。次の群が包含されている。

- (a) アミノトリアリールメタン、
- (b) アミノキサンテン、
- (c) アミノテオキサンテン、
- (d) アミノ-9,10-ジヒドロアクリジン、
- (e) アミノフェノキサジン、
- (f) アミノフェノチアジン、
- (g) アミノジヒドロフェナジン、
- (h) アミノジフェニルメタン、
- (i) ロイコインダミン、
- (j) アミノヒドロ枯皮酸(シアメチン、ロイコメチン)、
- (k) ヒドラジン、
- (l) ロイコインジゴイド染料、
- (m) アミノ-2,3-ジヒドロアントラキノン、

-17-

- (n) テトラヘロ-p,p'-ジフェノール、
- (o) 2(p-ヒドロキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール、
- (p) フェネチルアミン。

これらのロイコ形の中で、(a)~(i)は1個の水素の損失により染料を形成し、他方ロイコ形(j)~(p)は2個の水素原子を失つて母体染料を生成する。アミノトリアリールメタンが好ましい。一般的に好ましいアミノトリアリールメタンの群は、その少なくとも2個のアリール基が

(a) メタン炭素原子への結合に対してパラ位のR₁R₂X-置換基(式中R₁およびR₂はそれぞれ水素、0₁~0₁₀アルキル、2-ヒドロキシエチル、2-シアノエチルまたはベンジルから選ばれた基である)および

(b) メタン炭素原子に対してオルトの位置にある低級アルキル(0-1~4)、低級アルコキ

-18-

シ(0-1-4)、弗素、塩素または臭素から選ばれる基

を有するフェニル基であり、そして前記のアール基が最初の二つのものと同一または異つたものであつてよく、そして異つている場合にはそれは

- (a) 低級アルキル、低級アルコキシ、クロロ、ジフェニルアミノ、シアノ、ニトロ、ヒドロキシ、フルオロまたはブロモで置換されたものでありうるフェニル、
- (b) アミノ、ジ低級アルキルアミノ、アルキルアミノで置換したものでありうるナフタル、
- (c) アルキルで置換したものでありうるピリジン、
- (d) キノリン、
- (e) アルキルで置換したものでありうるインドリニデン

-19-

フルオロヘプタリン酸である。例えば「ルイス酸」の意味での酸、または水または水分の存在下に使用しうる酸源のようなその他の酸として塩化亜鉛、臭化亜鉛および塩化鉄があげられる。代表的なロイコ染料の塩としてはトリス-(4-ジエチルアミノ-0-トリル)メタン塩化亜鉛、トリス-(4-ジエチルアミノ-0-トリル)メタンオキサレート、トリス-(4-ジエチルアミノ-0-トリル)メタン、p-トルエンスルホネートその他の塩があげられる。

像形成性組成物中に有用なレッドツグスカップルはここに参照として包含されている米国特許第3658543号明細書(第9欄第1-46行)に記載されている。好ましい酸化成分としては単独または主として450-550 nm域で吸収する1,6-および1,8-ピレンキノンと混合した9,10-フエナントレンキノンがあげられる。

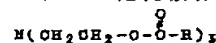
-21-

から選ばれるようなアミノトリアールメチンの酸塩のものである。好ましくは、 R_1 および R_2 は水素または1-4個の炭素原子を有するアルキルである。ロイコ染料は写真画像形成性組成物中の固体分の0.1-5.0重量%の量で存在せしめられる。

染料構造中にアミノ基または置換アミノ基を有しそして陽イオン性染料として特性づけられる染料のロイコ形のものを使用する場合に、アミン塩形成性酸、有機酸、または酸供給化合物からの酸が使用される。酸の量は通常染料中のアミノ窒素1モル当り0.33-1モルの間で変動する。好ましい酸の量はアミノ窒素1モル当り約0.5-0.9モルである。必要なアミン塩を形成する代表的な酸は塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、酢酸、磷酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸およびパー

-20-

レッドツグスカップルの還元成分は式



(式中Rは1-4個の炭素原子を有するアルキルである)のトリエタノールアミンのアシルエステル100-10%およびトリロトリ酢酸または3,3',3''-ニトリロトリプロピオン酸の0-10%アルキルエステル0-90%である。トリエタノールアミントリアセテートおよびジペンシルエタノールアミンアセテートは好ましい還元成分である。使用される酸化成分のビイミダゾールKに対するモル比は0.01:1-2:1そして好ましくは0.2:1-0.6:1の範囲である。使用されるビイミダゾールKに対する還元成分のモル比は約1:1-約90:1、好ましくは10:1-20:1の範囲である。

場合にこの像形成性組成物中には他の添加剤を存在させることができる。処方の調厚化

-22-

または重合にそれを溶解させるために重合体状結合剤を加えることができる。この結合剤はまた色形成性組成物のためのマトリックスとしても作用しうる。光透過性でそしてフィルム形成性の重合体が好きましい。例としてはエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリ(メタル、プロピルまたはブチルメタクリレート)、セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート、セルロースナイトレート、塩素化ゴム、前記ビニル単量体の共重合体その他である。結合剤はヘキサフエニルビイミダゾールおよびロイコ染料の合計1重量部当り約0.5~約200重量部の量で存在させることができる。一般には5~20重量部が使用される。

この結合剤組成物にはまた不活性の非融着性

-23-

吸剤はγ-エチル-γ-ブチルエンスルホンアミドである。可融剤は使用される重合体結合剤の重量基準で1:20~5:3、好ましくは1:5~1:2の濃度範囲で使用することができる。

処方製造においては通常の圧力で揮発性の一般に不活性な溶媒が使用される。例としてはアルコールおよびエーテルアルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノールおよびエチレングリコール、エステル例えば酢酸メチルおよび酢酸エチル、芳香族炭化水素例えばベンゼン、オルジクロロベンゼンおよびトルエン、ケトン例えばアセトン、メチルエチルケトンおよび3-ペンタノン、脂肪族炭化水素例えばメチレンクロリド、クロロホルム、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンおよび1,1,2-トリクロロエタン、種々の溶媒例えば

-24-

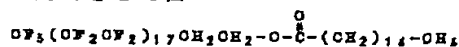
充填剤例えば二酸化チタン、有機親和性コロイド状シリカ、ベントナイト、粉末ガラス、ミクロンサイズのアルミナおよび高母を少量すなわち非融着量で含有させることができる。ミクロンサイズのシリカ例えば「シロイド(Syloid)」シリカゲル(W.R. Grace & Co. 製品)を含有する場合は鉛線またはインク感受性のためのトゥース(tooth)を与えてそしてブロッキング傾向をなくするので特に有用である。

ある重合体に関してはフィルムまたはコーティングに可塑性を与えるために例えば固体状または液体状の可融剤を加えることが望ましい。適当な可融剤はここに参照として包含されている米国特許第3,658,543号明細書(第10欄第20~73行)に開示されている。好ましい液体状可融剤はノニルフエノキシポリ(エチレンオキシ)-エタノールである。好ましい固体状可

-25-

はジメチルスルホキシド、ピリジン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジシアノクロプタンおよび1-メチル-2-オキソ-ヘキサメチレンイミンおよび溶融状態の実現のための必要に応じて種々の比率におけるこれら溶媒の混合物があげられる。乾燥組成物中にわずかな溶媒残量を残留させることが往々にして有利である。そうすることにより所望の像形成度を以後の照射において得ることができる。

コーティングの相互接着を阻止するために存在させるに有用な任意成分としてのブロッキング防止剤としては



およびその他の既知の薬剤があげられる。

不発明の光重合性組成物においては、前記のヘキサフエニルビイミダゾール化合物の他に、少くとも1種の重合性エチレン性基を有する少く

-26-

とも1種の付加重合性エチレン性不飽和化合物を存在せしめるそのような化合物は通常ラジカル開始された連続延長付加重合によつて高分子量重合体を形成しうる。好ましくはこの単量体化合物は少くとも2個(例えば2~4個)の末端エチレン性不飽和基を含有している。単量体化合物は20℃および常圧では非気体状であり、約100℃の通常融点および存在しうるすべての熱可塑性重合体状態に対して可塑化作用を有している。

本発明に有用なエチレン性不飽和単量体化合物としてはエチレン性不飽和が重合体バックボーン(骨格)に結合された側鎖置換基として存在している単量体化合物または重合体があげられる。有用な単量体化合物は2~15個の炭素原子を有するアルキレンジリコールまたは1~10個のエーテル結合を有するポリアルキレン

- 27 -

リコール、ビスアクリレートおよびメタクリレートその他、不飽和アミド特に α -メチレンカルボン酸の不飽和アミドとして特に α,ω -ジアルカンおよび酸基中断 ω -ジアミン、例えばメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、エチレンビスメタクリルアミド、1,4-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス(γ -メタクリルアミドプロポキシ)エタン、 β -メタクリルアミドニチルメタクリレート、 γ -(α -ヒドロキシエチル)- β -(メタクリルアミド)エチルアクリレートおよび γ -ビス(β -メタクリルオキシエチル)アクリルアミド、ビニルエーテル例えばジビニルサチンネート、ジビニルアジペート、ジビニルフマレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1,4-ジスルホネートおよびジビニル

- 28 -

エーテルグリコールから製造されたアルキレンまたはポリアルキレンジリコールジアクリレート、アルコール好ましくはポリオールの不飽和エステルそして特に α -メチレンカルボン酸のそのようなエステル例えばエチレンジリコールジアクリレート、ジエチレンジリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレンジリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、分子量200~500のポリエチレンジ

- 29 -

ブタン-1,4-ジスルホネート、スチレンおよびその誘導体および不飽和アルデヒド例えばリブアルデヒド(ヘキサジエナル)である。

エチレン性不飽和基を結合されている有用な重合体は次のものがある。すなわち米国特許第3,043,805号および同第2,929,710号各明細書の重合性エチレン性不飽和重合体、例えばポリビニルアセテート/アクリレート、セルロースアセテート/アクリレート、セルロースアセテート/メタクリレート、 α -アクリルオキシメチルポリアミドその他、米国特許第3,418,295号明細書に開示されたポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリテトラメチレンジリコールジアクリレートその他である。

光重合性組成物中に使用しうる適当な熱重合阻害剤としては、 p -メトキシフェノール、ヒ

- 30 -

ドロキノン、およびアルキルまたはアリール置換されたヒドロキノンおよびキノン、第三級ブチルカテコール、ビロガロール、樹脂酸銅、ナフタルアミン、*N*-ナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ第三級ブチル-*p*-クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼンおよびジニトロベンゼンがあげられる。その他の有用な阻害剤としては p -トルキノンおよびクロラニルおよびチアジン染料例えばチオニンプルー0 (O.I.ペーシツクブルー25) およびトルイジンプルー0 (O.I.ペーシツクブルー17) があげられる。しかしながらある種の染料先開始剤を含有する本発明のある種様においては、阻害剤は不要である。その理由はこれら開始剤は二重の機能を有しており、そして断所で阻害剤として作用するからである。

この光重合性像形成性組成物中に存在せしめら

- 31 -

ルアミン染料またはそれら染料の種々の塩例えばロイコブルー染料のHCl塩も使用しうる。安定な染料の例としてはトリス-(4-*N,N*-ジエチルアミノ-*o*-トリル)メタントリ塩酸塩、ビス(4-*N,N*-ジエチルアミノ-*o*-トリル)トリフェニルメタン、ビス(4-*N,N*-ジエチルアミノ-*o*-トリル)メチレンジオキシフェニルメタン、ロイコ中性シェード染料すなわちビス(4-*N,N*-ジエチルアミノ-*o*-トリル)-ベンジルチオフェニルメタン、ロイコマラカイトグリーン(O.I.ペーシツクグリーン4)、クリスタルバイオレットロイコ形、ブリリアントグリーン(O.I.ペーシツクグリーン1)、ピクトリアルグリーン3B(O.I.ペーシツクグリーン4)、アシフトグリーン40(O.I.アシフトグリーン3)、メタルバイオレット(O.I.ペーシツクバイオレット1)、ローザエリン(O.I.ペ

- 33 -

る遊離ラジカル生成性電子ドナー剤(水素ドナー)および活性メチレン化合物はここに参考として包含されている米国特許第3,479,185号明細書(第2欄第50行ないし第3欄第3行)に記載されている。電子ドナー剤は反応性原子は通常は水素を含有しており、これは除去可能であり、そしてこれは置換2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体のラジカルの存在下には単量体化合物と反応して重合体鎖の生長を開始させるラジカルを生成する。

好ましい電子または水素ドナー化合物の例としては断所でヘキサフェニルビイミダゾール化合物と安定な組成物を形成する化合物があげられる。この染料はアミン例えば第三級アミンでありうる。このアミン置換されたロイコ染料、特に少なくとも1個のジアルキルアミノ基を含有するものは有用である。また任意のトリフェニ

- 32 -

ーシツクバイオレット14)その他があげられる。塩の形のもの例えばロイコ染料のHCl塩、ルイス酸との塩、硫酸塩、 p -トルエンスルホン酸塩は使用するに好ましい。

単独または組合せて使用しうるその他の適当な電子ドナー剤としては、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリン、*N,N*-ジエチルクレシジン、トリエタゾールアミン、アスコルビン酸、2-アリルチオ尿素、ザルコジン、*N,N*-ジエチルグリシン、トリヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエタレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、*N,N,N',N'*-エタレンジアミンテトラ酢酸、*N*-メチルピロリドン、*N,N,N',N',N''*-ペンタメチルジエタレントリアミン、*N,N*-ジエチルキシリデン、*N,N'*-ジメチル-1,4-ビペラジン、

- 34 -

メーグーヒドロキシエチルピペリジン、メーニ
チルモルホリンおよび関連するアミノ化合物が
あげられる。第三級アミンそして特に窒素原子
に結合する少なくとも1個の CH_2 基を有する芳香
族第三級アミンが好ましいけれども、2種のラ
ジカル生成剤例えば第三級アミン例えばN,N-
ジメチルアニリンと第二級アミン例えばN-フ
エニルグリシンとの組合せは特に有用のよう
である。

ヘキサフエニルビイミダゾール単量体化合物
および電子ドナー剤を含有する写真画像形成性
組成物においては光感受性、感光速度または重
合度はヘキサフエニルビイミダゾールおよび電
子ドナー剤の濃度に依存する。有用な組成は成
分の溶解性により一部限定される。速度はヘ
キサフエニルビイミダゾールおよび電子ドナ
ー剤のある濃度までは上昇すること、そしてその

-33-

水準を超えた濃度上昇は何ら速度の増大を生ぜ
しめず、そしてある場合には速度は低下するこ
とが発見された。電子ドナー剤としてロイコ染
料が使用される場合には1.0~1.4のロイコ染料
/ヘキサフエニルビイミダゾールモル比が感光
速度および安定性に関して最良の結果を与える。

前記のように場合により重合体割合を光重
合性像形成系中に存在せしめうる。適当な割合
剤としては以下のものがあげられる。共重合体
を含めて重合メチルメタクリレート樹脂、ポリ
ビニルアセタール例えばポリビニルブタラール
およびポリビニルホルマール、ビニリデンクロリ
ド共重合体（例えばビニリデンクロリド/アク
リロニトリル、ビニリデンクロリド/メタクリ
レートおよびビニリデンクロリド/ビニルアセ
テート共重合体）、合成ゴム（例えばブタジエ
ン/アクリロニトリル共重合体および2-クロ

-34-

ロ-ブタジエン-1,3-重合体、セルロースエ
ステル（例えばセルロースアセテート、セルロ
ースアセテートサクシネートおよびセルロース
アセテートブタレート）、ポリビニルエステル
（例えばポリビニルアセテート/アクリレート、
ポリビニルアセテート/メタクリレート、およ
びポリビニルアセテート）、ポリ塩化ビニルお
よび共重合体（例えばポリ塩化ビニル/アセテ
ート）、ポリウレタン、ポリステレンおよび米
国特許第3418295号明細書に記載の重合体結
合剤。単量体化合物および重合体状結合剤は
それぞれ3~97重量部および97~3重量部
の量で像形成性組成物中に存在せしめられる。
好ましくは単量体および結合剤100重量部当
り0.001~2.0重量部の熱付加重合阻害剤を存在
せしめる。

腐蝕、可塑剤（単量体の重量基準で例えば10

-37-

~50重量%）、プロパキンド防止剤、例えば
例18に記載の紫外線吸収剤を光重合性像形成
性組成物中に存在させることができる。その他
に脱染除去剤例えば2-アリルチオ尿素、ジメ
チルスルホキシド、塩化第一銅、N-フエニ
ルグリシンその他を存在させることができる。
脱染除去剤は露光の前に層中の炭素を消費する
ことによつて光重合反応中に通常見出される誘
導期間を除去または短縮させると考えられる。

光重合性組成物中に存在せしめうるその他の添
加剤は電子ドナー試薬例えばロイコ染料の1モ
ル当り0.01~0.1モルの量の連鎖移動剤例えば
N-フエニルグリシン、1,1-ジメチル-3,5-
ジナトリクロヘキサゲンまたは有機チオール例
えば2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メ
ルカプトベンゾキサゾール、2-メルカプトベ
ンズイミダゾール、ペンタエリスリトールテト

-38-

ラキス(メルカプトアセテート)、4-アセト
アミドチオフェノール、メルカプトコハク酸、
ドデカンチオール、 β -メルカプトエタノール、
またはその他の有機チオールである。

更にその他の添加剤はここに参照として包含
されている米国特許第3,479,185号明細書(第
5欄第57~74行)に開示されたタイプのエネ
ルギー伝達性染料である。一般にそのようなエ
ネルギー伝達染料はもし存在させる場合には単
量体または結合剤成分の重量基準で0.5~3.0重
量%である。

像形成用途のためには、本発明の組成物を既
知の技術に従つて基質上にコーティングするか
または含浸させればよい。基質としてはグラフィ
ックアーツおよび装飾的応用に一致に使用さ
れる物質例えばティッシュペーパーから重質厚
紙の範囲の紙、プラスチックおよび重合体物質

- 30 -

とができ、そしてこれは光開始剤の實質的割合
を活性化させるに充分な強度のものであるべき
である。

通常の光源としては蛍光灯、水銀、金属添加
およびアークランプがあげられる。干渉光源は
パルス式の窒素、キセノン、アルゴンイオンお
よびイオン化ネオンレーザーであつてその発光
が光開始剤の紫外部または可視部吸収バンド内
に入るかまたはそれにかさなるものである。光
感受性物質に描写するためのプリントアウト系
において広く有用な紫外および近可視部放射を
発生する陰極線管もまた本発明の組成物に関し
て有用である。

像は活性化光線のビームで描写するか、また
は陰面マスクシールまたはその他の比較的不透
明なパターンに従つて選ばれた部分をそのような
光線に露出させることによつて形成することが

- 41 -

のフィルム例えば再生セルロース、セルロース
アセテート、セルロースナイトレート、ポリエ
チレンテフタレート、ビニル重合体および共
重合体、ポリエチレン、ポリビニルアセテート、
ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、
織物布、ガラス、木材および金属があげられる。
前述した担体溶媒中の溶媒である組成物をスプ
レー、刷毛塗り、ローラーまたは含浸コーター
による適用、表面上への流延、含浸によるビッ
クアップまたはその他の手段による展延を行ない
てして溶媒を蒸発せしめる。

200nm~420nmの範囲の放射を与える任
意の便利な光源を使用して、トリフェニルイ
ダゾリルラジカルの形成、像の形成および光重
合開始のために像形成性組成物を活性化させる
ことができる。放射は天然または人工的な単色
または多色の干渉または非干渉のものであると

- 40 -

できる。陰面はセルロースアセテートまたはポ
リエステルフィルム上の膜またはその不透明性
が與つた屈折率を有する部分の集合により生ず
るものでありうる。像形成はまた通常のシアゾ
印刷装置、グラフィックアーツ露光または電子
フラッシュ装置中で実施しうるしまたは米国特
許第3,661,461号明細書に記載の投影により実
施しうる。光露出時間は光の強度およびスペク
トルエネルギー分布、組成物からのその距離、
利用できる組成物の性質および量、および所望
されている画像中の色の強度によつて数分の1
秒から数分まで変動せしめる。

最良の様式は例1に説明されているがそこて
はヘキサフルーロビイダゾール化合物は2,2',4,4'
ニトラキス(オ-クロロフェニル)-5,5'-
ビス(m,p-ジメトキシフェニル)ビイダゾ
ールである。

- 42 -

ヘキサフェニルビイミダゾールは種々の重量比で感光性生成性製品の製造に使用しうる制限された紫外線および可視光線による一連の露光が陰画または陽画像を生成しうる像形成性処方物、例えば「ダイルツクス (Dylux)[®]」ブルー紙、プリントアウト紙例えばアニボン社 [aca] オートマタフタクリニカルアナライザー、衣服藍紙、オーバーレイフィルム、熱固定タイプの紙およびフィルム、および印刷目的ならびに種々のコピーすなわちオフィスコピー、記録、装飾およびホトレジスト応用に有用な光重合性層およびエレメント中の光開始剤として有用であるヘキサフェニルビイミダゾール含有処方物は345~400nmの像部分に改善された吸収を有し、そしてより低い濃度水準でそのより有効な利用を可能ならしめる増大したラジカル寿命を有するイミダゾリルラジカルを形成せしめる。黒色

-43-

処方は種々の露光源例えばブラックライトブルー、ブラックライト、キセノン、水銀蒸気その他を使用して拡大された吸収の故にフィルターの使用なしに像形成させることができる。処方物の安定性は改善される。処方物をより迅速に定着（固定）することが可能である。その理由はより少量のヘキサフェニルビイミダゾール化合物しか存在しないからでありそしてそれはそれに続く定着の間に分解されるに過ぎないからである。像形成速度はまた現在の光開始剤と等しい濃度水準にかいても改善される。ビイミダゾールの製造のための成分がより低コストであるが故に、ならびにより低濃度を使用しうるという事実の故に処方物のコストは低下する。

次の実施例は本発明を説明するためのものであり、ここに%は重量百分である。

例 1~10

-44-

ヘキサフェニルビイミダゾールの合成

本発明の非対称ヘキサフェニルビイミダゾールは次の方法により製造される。

A. ベンゾイン重合

攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を付した14フラスコに次のものを仕込む。

成分	量 (g)
3,4-ジメトキシベンズアルデヒド	200 (1.2モル)
2-クロロベンズアルデヒド	174 (1.24モル)
メタノール	225 ml
水	65 ml
シアニ化カリウム	10

系を窒素でパージしそして反応混合物を45分間煮沸させる。フラスコを氷浴中で冷却して結晶化を誘発させ次いで更に4.25時間煮沸させそして攪拌しつつ塩浴に冷却する。沈降したベンゾインを分別し、175 mlのメタノールか

-45-

および25 mlの水の混合物で洗い次いで1000 mlの水で洗いそして次いでエタノールから再結晶する。表1にはベンゾイン製造の結果が要約されている。反応のモルスケールの点で記載のように変化している他は反応成分量を適当に変更して前述の操作が実施された。

表 1

Rアルデヒド	R ₁ アルデヒド	反応スケール (モル濃度)	M.P. (°C)	収率 (%)
3,4-ジメトキシ	2-クロロ	1.2	116-118	69
3,4-ジメトキシ	2-ブロモ	0.2	122-124	58
3,4-ジメトキシ	2-メチル	1.0	118-119	23 ²
4-エトキシ	2-クロロ	1.2	123-5	74
3,4-ジメトキシ	4-クロロ	1.2	100-2	21 ²
3,4-ジメトキシ	2-フルオロ	0.9	124-6	52
3,4-メタレシオキシ	2-クロロ	1.2	115-6	63

-46-

1) 反応から油状物、結晶はエーテル抽出から得られた。

2) 反応から油状物、結晶はエタノール/石油エーテルから得られた。

B. ベンジル台成

攪拌機、還流冷却器および温度計を付した5 Lフラスコに、記載の量で次の成分を含有する混合物を加える。

混合物 1	
成分	量 (g)
酢酸第二銅	218
氷	1210
酢酸	303.0
酢酸アンモニウム	1120

混合物1を約95℃に加熱して溶液とする。混合物2を記載の量の次の成分から製造する。

-47-

混合物を攪拌しつつ5～10℃に冷却し、そして最初は5～10℃に冷却した水(80g)/アセトン(320g)溶液そして次いで2000mlの水を使用して2回通過する。フィルターケーキをヘキサフエニルビイミダゾールの製造のために保留する。表2はベンジル製造の結果を要約している。

表 2		
ベンジル $R_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R_1$		
R_2	R_1	M.P. (°C)
3,4-ジメトキシ	2-OL	
"	2-Br	122~124
"	2-メチル	124~126
4-エトキシ	2-OL	90~91
3,4-ジメトキシ	4-OL	135~136
"	2-F	96~98
3,4-メチレンジオキシ	2-OL	91~92

-48-

混合物 2

成分	量 (g)
3,4-ジメトキシ-2'-クロロベンゾイン	503.0
酢酸	909.0

混合物2を70～80℃に加熱して溶液を保持し、そしてこれをフラスコ中の混合物1に次のようにして少量ずつ加える。

第1部分：混合物2の約10% (～120g)を加えて反応を開始させる。1～3分で凝集発生が観察される。

第2部分：混合物2の約40% (～450g) 反応温度は95～105℃に保持される。

第3部分：第2部分の添加後1～2時間で混合物2の残余分(～600g)。混合物の温度を更に1時間105℃に保つ。

反応の完結のために更に5時間の還流時間の後でこの混合物を一夜室温に冷却させる。この

-48-

C. イミダゾール台成

攪拌機、還流冷却器および温度計を付した500mlフラスコに次のものを仕込む。

成分	量 (g)
ベンジル化合物	(次表3参照) (0.133モル)
ベンズアルデヒド化合物	(次表3参照) (0.146モル)
酢酸アンモニウム	45
水酢酸	120ml

反応混合物を室温で攪拌しそして12時間還流させそして一晚室温まで冷却させる。次いで反応混合物を7%の重碳酸カリウムを含有する2%の蒸留水に在いて未反応アルデヒドをコンプレックス化させる。白色固体が沈殿する。これを通過し、2000mlの水で洗いそして乾燥させる。NMR分析はイミダゾールの酢酸塩が生成したことを示す。遊離塩基の製造は試みられなかつた。その理由は台成の最後の段階では強

-50-

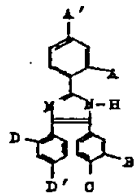
塩基中で酸化的二量化が実施され、して酢酸塩はその段階で塩基に変換されるからである。

表 3

化合物名	ベンジル化合物	量(g)
1	3,4-ジメトキシ-2'-クロロベンジル	40.6
2	3,4-ジメトキシ-2'-フルオロベンジル	38.3
3	4-エトキシ-2'-クロロベンジル	38.3
4	3,4-ジメトキシ-2'-クロロベンジル	40.6
5	3,4-メチレンジオキシ-2'-クロロベンジル	33.8
6	3,4-ジメトキシ-4'-クロロベンジル	40.6
7	3,4-ジメトキシ-2'-クロロベンジル	40.6
8	" "	40.6
9	3,4-ジメトキシ-2'-メチルベンジル	37.8
10	3,4-ジメトキシ-2'-プロモベンジル	46.4

- 51 -

表 5



A	A'	B	C	D	D'
1. Cl	-	OCH ₃	OCH ₃	Cl	-
2. Cl	-	OCH ₃	OCH ₃	F	-
3. Cl	-	-	OMe	Cl	-
4. Br	-	OCH ₃	OCH ₃	Cl	-
5. Cl	-	O-CH ₂ -O*	-	Cl	-
6. Cl	-	OCH ₃	OCH ₃	-	Cl
7. OH	-	OCH ₃	OCH ₃	Cl	-
8. Cl	Cl	OCH ₃	OCH ₃	Cl	-
9. Cl	-	OCH ₃	OCH ₃	OH	-
10. Cl	-	OCH ₃	OCH ₃	Br	-

- 53 -

表 4

化合物名	ベンズアルデヒド化合物	量(g)
1	2-クロロベンズアルデヒド	20.6
2	" "	20.6
3	" "	20.6
4	2-ブロモベンズアルデヒド	27.0
5	2-クロロベンズアルデヒド	20.6
6	" "	20.6
7	2-メチルベンズアルデヒド	17.5
8	2,4-ジクロロベンズアルデヒド	25.4
9	2-クロロベンズアルデヒド	20.6
10	" "	20.6

表 5 はトリフェニルイミダゾール製造の結果を要約している。

- 52 -

・ ビペロナールから誘導

前記表 5 に示されている特定のトリフェニルイミダゾールのそれぞれから導びかれたトリフェニルイミダゾールラジカルの二量体は次の方法により製造される。性状樹をよび冷却油を付した 250 ml のフラスコ中に記載量の 10 滴のトリフェニルイミダゾールの一つを入れる。

成分	量(g)
トリフェニルイミダゾール(0.0471mol)	
1	20.0
2	19.2
3	19.2
4	22.1
5	19.2
6	20.0
7	19.0
8	21.7
9	19.0
10	22.1
メチレンクロリド	125.0 ml
K ₂ S ₂ O ₈ (OH) ₄	20.7
水	65.0 ml
水酸化ナトリウム(50%)	20.0

- 54 -

約18時間置置させそして冷却した後、100 mlの水を加える。メチレンクロリド層を分離しそして水性相を50 mlのメチレンクロリドで抽出する。せしたメチレンクロリド層を70 mlの水で2回洗いそして無水硫酸ナトリウム上で乾燥させる。メチレンクロリドを注意して蒸発させて収量を測定し、そしてメチレンクロリドを加えて15%溶液を製造する。

二重体成分 比(重量%)	実験 番号	分子吸光係数*		濃度(透過)		
		350nm ^(b)	400nm ^(c)	Dmax	テジブ	Dmin
1	88	5763	1451	0.73	0.59	0.30
2	58	4633	504	0.68	0.56	0.26
3	65	4672	253	0.65	0.45	0.22
4	89	4941	588	0.57	0.41	0.19
5	54	5848	1089	0.60	0.39	0.17
6	85	4564	844	0.81	0.48	0.2
7	96	5338	1128	0.46	0.41	0.19
8	79	4598	1150	-	0.45	0.24
9	88	5338	502	0.60	0.45	0.29
10	70	4706	971	0.78	0.52	0.28

- 85 -

γ-エチル-γ-ブチルエンシスホンアミド(固体可溶性) 2.890


平均~225モルのエチレンオキサイドとのγ-フェニル
フェノールの縮合物(可溶性) 2.385

トリフェニルイミダゾール二重体(光開始剤)* 0.434
(表6の化合物1~10の1種)

1,6-ビレンキノン(~83%)および1,8-ビレンキノ
ン(~17%)の混合物(酸化成分) 0.004

9,10-フェナントレンキノン(酸化成分) 0.139

トリエタノールアミントリアセテート(水素ドナー) 2.013

OP₂(OP₂OP₂)₁₇OH₂OH₂-O--(OH₂)₁₆CH₃ 0.020
(ブロッキング防止剤)

シリカゲル(平均粒子径9μ、表面積675m²/g、か
さ密度~465g/m³) (ブロッキング防止剤) 0.606

セルロースアセテートプレート(~27%アセリル含 1.0507
量、~1ヒドロキシ/2無水グルコース単位、およ
びABTM D-817-65-Dで測定して56-131ホ
アズの粘度)(縮合剤)

合 計 10.0000

* メチレンクロリド(22ml)中の15重量
%溶液として加えた。

この光感受性組成物をシュバイツァー 32-HQ

- 87 -

* 分子吸光係数は10⁻³~10⁻⁵モル/ルでメチ
レンクロリド中で測定された。数値はル/モ
ル-cmで表わされている。

(a) センシトメトリの視覚的比較。最小数をも
つとも速いもの。表5のトリフェニルイミ
ダゾールから導かれた二重体。

(b) 対照2、例11の吸光係数は410、とし
て対照1例11のものは2550。

(c) 対照1および2、例11の吸光係数は<200。

前記10種のトリフェニルイミダゾール二
重体は記載の量で次の成分を含有する感光受
性組成物中の新規な光開始剤として使用される。

成 分	量(重量%)
アセトン(希釈)	72000
イソプロパノール(希釈)	8000
ドデシルベンゼンスルホン酸(プロトン酸)	0.727
トリス(γ-ジエチルアミノ-σ-トリル)メタン (ロイコソシアネ染料)	0.275

- 84 -

紙上に0.004インチ(~100nm)ドクターブレ
ードを使用してコーティングしそして通常の露
内条件で乾燥させる。乾燥コーティングを30
秒間275マイクロワット/cm²のプラズマライ
トブルー放射に露含有透明体を通して露光させ
ることにより像形成させ、そして露内光線に露
光させることにより不活性化させて黄色バック
グラウンドを除去し、そして以後の紫外線照射
に対してコーティングを非感受性とする。すべ
ての組成物は低いバックグラウンド濃度を有す
る良好な着色画像を与える。

例 11

次のようにして3種のコーティングラッカー
を製造する。

- 84 -

成 分	量 (g)
アセトン	184.0
セルロースアセートブタレート(〜27%ブタリル 含有、ヒドロキシル/2無水グルコース単位、おおよそ ASTM D-817-65-Dで測定して7.5〜15ポア ズの数値)	24.0
α,β-エニルフェノールと平均〜225モルのエチレン オキサイドとの縮合物	16.0
1,3-ビス(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニ ル)メタン	1.2
p-トルエンスルホン酸	1.4
7-ジエチルアミノ-4-メチルナリリン	0.4

前記ラッカーの3種の1.4g区分量の各々に
次のヘキサフエニルビイミダゾール化合物の1
種を 1.6×10^{-4} モルの量で加える。

- (1) 2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,4',5,5'-
テトラキス(メ-メトキシフェニル)ビイ
ミダゾール(対照1)
- (2) 2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,4',5,5'-

- 59 -

表 7

発光源	時間 (秒)	反射率		
		コーティ ング1	コーティ ング2	コーティ ング3
1.なし		0.08	0.04	0.09
2.ブラントライトブルー (365nmピーク)	60	1.46	1.53	1.65
3.「ビビタル」(Vistar) 292ボトフラッシュ 6000 K(フィルターなし)	0.001	1.52	1.52	1.55
4.光源3と同じ(ただし0-51 フィルター(a)使用)	0.001	1.08	1.03	1.25
5.光源3と同じ(ただし3- 7.5フィルター(b)使用)	0.001	0.99	0.99	1.10
6.光源3と同じ(ただし3- 7.4フィルター(c)使用)	0.001	0.66	0.44	0.69
7.光源3と同じ(ただし3- 7.2フィルター(d)使用)	0.001	0.24	0.18	0.45

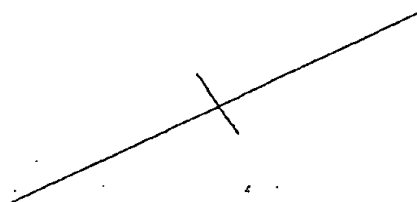
- (a) 334nm以下では0.5%以下の透過度、
405nm以上では65%以上の透過度。
- (b) 373nm以下では0.5%以下の透過度、

- 61 -

-テトラフエニルビイミダゾール(対照2)

(3) 2,2',4,4'-テトラキス(オ-クロロフェニ
ル)-5,5'-ビス(メ, p-ジメトキシフェニ
ル)-ビイミダゾール

フィルムをシニバイツアー 32-HQ 紙上に040
コーティングバーで流延させそして通常の室内
条件で乾燥させる。このフィルムの一部を例7
に記載のようにして露光させる。マクベスクオ
ンタログ反射率計を使用してその反射率を
測定する。



- 60 -

427nm以上では65%以上の透過度。

- (c) 403nm以下では0.5%以下の透過度、

436nm以上では65%以上の透過度。

- (d) 444nm以下では0.5%以下の透過度、

466nm以上では65%以上の透過度。

本発明はコーティング3中に存在せしめられた
本発明のヘキサフエニルビイミダゾール化合物
がコーティング1および2中に存在せしめられ
た2種の対照ヘキサフエニルビイミダゾール化
合物に比してより長波長においてより大なる活
性放射線吸収を有していることを説明する。

次の例12〜18は好ましいヘキサフエニルビ
イミダゾール化合物の2,2',4,4'-テトラキス(オ
-クロロフェニル)-5,5'-ビス(メ, p-ジメ
トキシフェニル)-ビイミダゾールに対する種々
の使用例を説明する。

例 12

- 62 -

本例はマゼンダ色形成系を例示する。

記載の量で次の成分を混合することによりコーティング溶液を製造する。

成 分	量 (g)
メチレンクロリド	295.0
イソプロパノール	21.0
例11記載のセルロースアセテートプレート	42.2
トリエタノールアミントリアセテート	0.01
1-フェニルピラゾリジン-3-オン	0.106
p-トルエンスルホン酸	0.347
γ-エチル-p-トルエンスルホンアミド	3.93
ノニルフェノキシポリ(エテンオキシ)エタノール非イオン性界面活性剤可溶剤	3.93
7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン	1.0
ヘキサフェニルビイミダゾール塩3(例11)	4.64
0.25コーティングバーを使用して0.003インチ(0.076mm)厚さのポリエチレンテレフタ	

- 63 -

レートフィルムをコーティングしそして乾燥させる。BLBランプからの紫外線放射に10秒露光させると白色の紙表面上で脱んだ場合0.64のマゼンダ画像反射率を与える。BDE蛍光ランプによる可視光線への20秒露光は1.06の光字濃度を与える。235Fの水、115Fのイソプロパノール、55Fの亜硫酸ナトリウム、35Fの酢酸および7.0Fの1-フェニルピラゾリジン-3-オンを含有する溶液にそれを通ずることによつてこのコーティングを失活させる。

例 13

本例は陰画として青く衣服用紙を説明する。記載の量で次の成分を混合することによつてコーティング溶液を製造する。

成 分	量 (g)
メチレンクロリド	385.0
イソプロパノール	70.0

- 64 -

例11に記載のセルロースアセテート(ただし粘度はASTM D-817-65-Dで測定して56-131ポイズ)	38.0
ノニルフェノキシポリ(エテンオキシ)エタノール	28.0
p-トルエンスルホン酸	2.74
シリカゲル(平均粒子径90μ、表面積675m ² /g、かさ密度465g/m ³)	2.90
1,6-ピレンキノン(〜83%)および1,8-ピレンキノンの(〜17%)混合物	0.047
フェナントレンキノン	0.141
$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	0.30
7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン	0.46
3,4-ジメトキシフェニル-ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン	0.38
ローダイン5GID(C.I.45160)	0.18
ヘキサフェニルビイミダゾール塩3、例11	0.57

この溶液を0.10コーティングバーを使用してシニペイツアー・サブ14紙上にコーティングして〜4.0時/dm²のコーティング重量を生

- 65 -

成させる。60秒間紫外線放射後に露光させた後、0.7の光字濃度が得られる。

例 14

本例はブルー紙の製造を説明する。Aはシアン色してBは黒色の画像を生成させる。

記載の量で次の成分を混合することによつてコーティングラツカーを製造する。

(コーティングA)

成 分	量 (g)
メチレンクロリド	37.1
イソプロパノール	4.1
例13に記載のセルロースアセテートプレート	5.2
例13に記載のピレンキノン	0.0031
フェナントレンキノン	0.030
$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	0.044
7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン	0.078
トナールベンゼンスルホン酸	0.435

- 66 -

トリエタノールアミントリアセテート	0.90
平均〜2.25モルのニチレンオキサイドと 混合させたローフェニルフェノール	1.0
例13に記載のシリカゲル	0.35
ヘキサフエニルビイミダゾール系3、例11	0.152

この溶液を0.20パーを使用してシュバイツァー32-HQ紙上にコーティングし、そしてその乾燥したコーティングを60秒間、石版（リングラフィック）版面を通して紫外線放射（BLBランプ）に照射させる。1.0の画像濃度をマクベスカラーチャートで読む。このコーティングはまた版面の様式で石版版面を通してBDE紫外灯のバックの初期光源を使用し、次いでBLBランプでフラッド露光させることができる。1.0の濃度および0.1のバックグラウンドの画像が得られる。

前記と同様であるがしかし0.152の代りに

-67-

り高い濃度においては0.41の色形成が観察されるのであるが、版面の露光様式で低いバックグラウンドを得ることは不可能である。しかしながら試料を1時間常光に露光させた場合にはより低いバックグラウンドが観察される。

記載量で次の成分を混合することによってコーティングラッカーを製造する。

(コーティングB)

成 分	量 (g)
メチレンクロリド	36.0
イソプロペノール	4.0
例13に記載のセルロースアセテートブナレート	4.53
フェナントレンキノン	0.045
$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	0.038
5-メトキシ-4-オクタイドフェニルビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン	0.088
トランス-5-ヒドロキシ-2-(p-ジエチルアミノベンジル)インダノ	0.038

-69-

0.18のヘキサフエニルビイミダゾールを含むコーティング溶液は上昇したコントラストを与える。紫外線照射への60秒間の露光は1時間露光に露光させた後、1.5の光学濃度および0.15のバックグラウンドを与える。

ヘキサフエニルビイミダゾールの濃度を前記コーティングラッカー中で更に0.12に低下させる。0.11のバックグラウンドを有する0.7の低下した光学濃度が60秒紫外線露光および1時間常光露光後に得られる。

2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-メトキシフェニル)ビイミダゾールを前記ヘキサフエニルビイミダゾール系3の代りに使用したコーティングラッカーは0.1のバックグラウンドの1.05の光学濃度の発現のためには0.36を必要とし、そして1.1の画像濃度に対しては0.61を必要とする。よ

-68-

N-エチル-p-トルエンスルホンアミド	0.98
ドデシルベンゼンスルホン酸	0.493
トリエタノールアミントリアセテート	1.66
平均〜2.25モルのエチレンオキサイドと混合 させたローフェニルフェノール	1.19
例13に記載のシリカゲル	0.30
ヘキサフエニルビイミダゾール系3、例11	0.30

このコーティングラッカーを、0.32ワイヤ巻きロッドを使用してシュバイツァー32-HQ紙上にコーティングしそして熱風で乾燥させる。密着プリンター中で、紙版面を通して6 mW/cm²の照射でBLB紫外灯に露光させると1.22の濃度の黒色画像が生成する。コーティングを1時間冷白色紫外光線の80フィート燭光（〜860 m燭光）に露光させた場合には、実質的に発色はしなかったがしかし黄色部分の白色化がみられる。OD_{max}は2.1であり、OD_{min}は0.15で

-70-

ある。

例 15

本例は高感光定着 (photofix) 組成物を説明する。

記載量で次の成分を混合することによつてコーティング液を製造する。

成 分	量 (g)
メチレンクロリド	107.0
イソプロパノール	68
例13に記載のセルロースアセートブチラート	113
例13に記載のビレンキノン	0.0113
フエナントレンキノン	0.225
$\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	0.101
7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン	0.262
γ-エチル-γ-ブチルエンスルホンアミド	2.63
ドデシルベンゼンスルホン酸	3.375
トリエタノールアミントリアセート	4.123

- 71 -

低い画像濃度が得られる。約 80 mg / dm² のコーティングに対する画像濃度は 0.7 である。

2,2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(p-メトキシフェニル)-ビイミダゾール(対照)を光開始剤として使用する場合に、前記ヘキサフェニルビイミダゾールの低水準を使用して達成されたものと同様の性能水準を達成するためには 1.28 倍が必要である。分子量基準では本例のヘキサフェニルビイミダゾールは対照ヘキサフェニルビイミダゾールよりも 2.2 倍良好である。

例 16

本例は熱定着 (heat-fix) 処方物の製造を説明する。

記載量で次の成分を一様に混合する。

成 分	量 (g)
アセトン	250.0

- 72 -

平均~225モルのエナレンオキサイドと適合せしめられたヘキサフェニルビイミダゾール

3.0

例14に記載のシリカゲル

0.79

ヘキサフェニルビイミダゾール底3、例11

0.64

0.10コーティングバーを使用して82mg / dm²の乾燥コーティング量でこの溶液をシユバイツァー32-BQ紙に適用する。20秒間9mw / cm²の放射でBLBランプのペンタからの紫外線照射にこの乾燥コーティングを露光させると、0.9の画像濃度(反射)が生成する。このコーティングを10秒間石版紙面を通してSD2発光ランプのペンタに露光させ次いでBLBランプに5秒間露光させた場合には陽画像が得られる。0.8の画像濃度および0.1のバックグラウンドが観察される。

0.64gの代りに0.61gのヘキサフェニルビイミダゾールが使用された場合にはわずかにより

- 72 -

例11に記載のセルロースアセートブチラート

60.0

3,4-ジメトキシフェニルビス-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン

24.8

γ-ブチルエンスルホン酸

20.6

ジフェニルプロピルヒドロキノンのジヒドロピランアダクト(分子量274)

28.8

p-クレゾール-エナレンオキサイドアダクト(分子量~170)

18.0

ヘキサフェニルビイミダゾール底3、例11

0.40

この処方物を0.20バーを使用してシユバイツァーサズ14紙上にコーティングしそして乾燥させる。紙面を通してBLB紫外線ランプに露光させることによつてそれを画像形成させると1.09の画像濃度を与える。このコーティングした紙を300°F(149°C)に加熱したアルミニウムプロックに15秒間接触させる。次いで2.75時間冷白色発光ランプ[680フィート燭光(~7320 m燭光)強度]に露光させると、それ以上の発色はなく、光開始剤が失効された

- 74 -

ことを示す。バックグラウンド強度は0.05である。

例 17

本例は光開始剤として不発明のヘキサフエニルビイミダゾールを含有する光重合性組成物を説明する。

プレポリマーは次のようにして製造される。500gの脂肪族ジイソシアネート重合体(比重1.0%, [Hylo[®]W、デュポン社製品])に攪拌下に149gの2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび0.01gのフェノチアジンを加える。それらの反応混合物を55℃に加熱し、次いで60℃に2時間加熱する。

このプレポリマーを次の混合物中に存在させる。

成 分	量 (g)
プレポリマー (純分)	100

-75-

ヘキサフエニルビイミダゾール ³ , 例11	0.05
イヒラーのケトン (開始剤)	0.02
3-フェニルグリシン (水素ドナー)	0.04
メタレンクロリド (溶媒)	5.00

混合物を適所で攪拌しそして次いで0.003インチ(0.076mm)厚さのポリエチレンテフタレートフィルム上に流延する。風乾後このコーティングを0.001インチ(0.025mm)厚さのポリエチレンテフタレートフィルムで包み、そして形成されたエレメントを60秒間BLB紫外線ランプに露光させる。タックなしの光重合体が観察される。

0.40コーティングバーを使用して光沢紙上に同様のコーティングを調製する。それに薄いポリエチレンテフタレートフィルムを重ねそして露光させると6秒後にタック(tack)なしのコーティングが得られる。

-76-

例 18

次のようにして溶液が製造される。

成 分	量 (g)
1.トリメチロールプロパントリメタクリレート (単量体)	16796
2.アトラ (オキシエチレン) グリコールのモノウクリルエーテル (可溶剤)	5599
3.メタレンクロリド (溶媒)	441600
4.(a) メタクリレート/エチルアクリレート共重合体 (ゲル透過クロマトグラフィーにより測定した分子量500000、トルエン中10%濃度における25℃、60 rpm、#1スピンドルのブルックフィールド粘度15~45 cps) (純分)	25529
(b) 2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (UV吸収剤)	0045
(c) メルカプトベンゾチアゾール (遷移移動剤)	0448
5.(a) 2-(ステルビル-4')-(ナフト-1,4,5)-1,2,3-トリアゾール-2'-スルホン酸フェニルエステル (UV吸収剤)	0112

-77-

(b) 7-(4'-クロロ-6'-ジエチルアミノ-1,3,5'-トリアジン-4'-イル)アミノ-3-フェニルグリシン (UV吸収剤)	0546
--	------

前記溶液の10g(1.0g固体分)区分量に、0.183gの例11のヘキサフエニルビイミダゾール化合物の一つすなわち1、2または3を加える。この溶液を0.075mmのナイフを使用して、下塗りコーティングした0.075mm厚さのポリエチレンテフタレートフィルム上にコーティングし、約10分間風乾させそして0.025mm厚さのポリエチレンテフタレートカバーフィルムを積層させる。約4.6g/dm²のコーティング重量を有する光重合体フィルムを次の光線を使用してそれぞれ2秒間露光させる。

(1) スパーク・コンパニー製造の2000ワット

メルス式キセノン(真空フレームから17インチ(43.18cm))。

(2) 加圧保持フレームから2インチ(5.08cm)

-78-

に保つた。GTE シルベニア製造の18TB/BLB/
40/180°により製造されたブラックライトフ
ルー蛍光灯10個のバンク。

$\frac{3}{2}$ 階段くさび面像を通して露光した後、カ
バーフィルムを除去しそして有色トナーを各々
に適用する。次の結果が得られる。

ヘキサフェニルビイミダゾール	露光源	感光速度*
1	1	5-12
2	1	5-12
3	1	7-15
1	2	5-11
2	2	5-11
3	2	6-14

* $\frac{3}{2}$ 階段くさびにおいて完全に重合された階
段 - 完全に未重合の階段

本発明のヘキサフェニルビイミダゾール化合
物を使用する試料(国)はそれぞれ露光源1および
2を使用した場合に対照(1および2)よりも
平均して約1.8および1.67だけ一層迅速である。

- 79 -

この溶液を0.015コーティングバーを使用し
てシユベイツアー32-KG紙上にコーティング
しそしてBLB紫外線ランプを使用して10秒間
露光して1.25の反射光学濃度を生成させる。
60秒間の露光は1.47の光学濃度を与える。
可視光線(BDZランプ)への30秒間の露光は
1.36の光学濃度を与える。

例 20~22

記載の量で次の成分を混合することにより3
種のコーティング溶液を製造する。

成 分	量 (g)		
	例20	例21	例22
メチレンクロリド	432.0	530.0	514.0
イソプロパノール	48.0	50.0	56.0
ドデシルベンゼンスルホン酸	4.31	-	-
トリス(p-ジエチルアミノ- o-トリル)メタン	1.65	-	2.14
β-エチル-p-トルエンスル ホンアミド	17.1	22.1	-
平均~2.25モルのエチレンオ キサイドと0-フェニルフェ ノールの混合物(可溶剤)	14.1	18.5	52.2

- 81 -

例 19

本例は高遠像形成系を説明する。

記載量で次の成分を混合することによつてコ
ーティング溶液を製造する。

成 分	量 (g)	
アセトン	65.0	
ジイソプロピルアミン	1.0	
p-ホルミルフェノキシ酢酸	0.5	
o-ホルミルフェノキシ酢酸	0.8	
ノニルフェノキシポリ(エチンオキシ) エタノール	1.0	
トリデシルホスフェート	1.0	
ロイコタリスタルバイオレット (O.I. 42555)	0.4	
ベンゾフェノン	0.6	
エチレンジアミンテトラ酢酸	1.0	
例13のセルロースアセテート ブチレート	6.0	
1-フェニルピラゾリジン-3-オン	0.048	
ヘキサフェニルビイミダゾール例11, No.3.	0.32	

- 80 -

1,6-ビレンキノン(~83%) および1,8-ビレンキノン(~ 17%)の混合物	0.0234	-	-
9,10-フェナントレンキノン	0.826	0.275	-
トリエタノールアミントリアセ テート	11.95	15.5	-
シリカゲル(平均粒子径9μ, 表面積675m ² /g, かさ密度 ~465kg/m ³)	3.60	6.3	-
例13記載のセルロースアセテ ートブチレート	624	80.0	-
OP ₃ (OP ₂ OP ₂) ₁₇ OH ₂ OH ₂ -O-C(=O)-(CH ₂) ₁₆ CH ₃	0.12	-	-
p-トルエンスルホン酸	-	3.23	2.24
3-メトキシ-4-オクタミド- フェニル-ビス(4-ジエチル アミノ-2-メチルフェニル) メタン	-	2.01	-
トランス-5-ヒドロキシ-2- (p-ジエチルアミノベンジル) インドノン	-	0.90	-
例11記載のセルロースアセテ ートブチレート	-	-	9.20

例20に対しては15.4g、例21に対しては
15.15gそして例22に対しては13.2gの区分量

- 82 -

をとりそして各区分重に 1.2×10^{-4} モルの次級 8 に記載のヘキサフエニルビイミダゾールを加える。少くとも 30 分間攪拌後、この溶液をシユバイツァー 32 - RQ 紙または 0.002 インチ厚さ (0.05 mm) のポリエチレンテレフタレートフィルム上に 0.32 ワイヤ巻きロードを使用してコーティングする。このコーティングを一晩風乾させ、そして露光させそして例 20 および例 21 の処方物を固定させる。例 22 の処方物のコーティング重量は例の相当する処方物と同一であるがしかし光失活されていない。表 8 においては露光源は次のとおりである。

〔例 20 および例 21 の場合〕

約 8 mw/cm^2 の照射の 90 秒間スタップタブレットを通しての BLB 露光ランプ (BLB max)、次いで 440~450 nm ピークの QTB シルベニアランプを使用する。90 秒間の光失活露光。隔

- 83 -

画像は最初リス陰画像を通して 90 秒間 QTB シルベニアランプで露光し次いで陰画像を除去した後 BLB ランプに 18 秒露光させることにより製造される。

〔例 22 の場合〕

(a) 約 8 mw/cm^2 の照射を使用して 90 秒間スタップタブレットを通して BLB 露光ランプ。

(b) SDB 露光ランプ、約 3 mw/cm^2 の照射で 60 秒間直接。

(c) 耐候性ポリエチレンテレフタレートフィルムを露光源と光感受性コーティングとの間に置いた以外は (b) と同じ。

可視部の減度の読み (反射様式) に対しては、減度の読みはマクベス・クアスタログ (MacBeth Quantalog[®]) 減度計を使用して測定される。

フィルムコーティングに対しては、原料ドロダウンに使用されるような白色「モレスト

- 84 -

(Morast[®])」をードをコーティングしたフィルムの下に使用する。表 8 中のスタップの値は完全に重合したスタップ (膜層) の最大値を示している。

表 8

ブルー (例 20)

二量体 (例 5 および 6 参照)	モル $\times 10^3$	コーティング 重量 (mg/dm ²)	BLB 最大反射	スタップ	露画像 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ (反射)
1	0.119	157	1.32	21	1.55/0.12
2	0.120	156	1.21	22	
4	0.118	145	1.35	21	1.46/0.18
5	0.120	184	1.32	21	
6	0.118	167	1.35	22	
7	0.120	185	1.20	20	1.25/0.12
8	0.120	151	1.41	23	1.28/0.15
9	0.119	169	1.24	22	
10	0.100	146	1.21	20	1.24/0.1
対照 1 (例 11)	0.118	164	0.88	19	-
対照 2 (例 12)	0.118	210	0.99	15	0.97/0.14

- 85 -

表 8 (つづき)

黒色 (例 21)

二量体 (例 5 および 6 参照)	モル $\times 10^3$	コーティ ング重量 (mg/dm ²)	BLB 最大反射	スタップ	露画像 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ (反射)
1	0.119	153	1.29	21	1.52/0.12
2	0.120	151	1.08	21	1.17/0.11
4	0.118	141	1.34	25	1.30/0.16
5	0.120	133	1.32	22	1.29/0.14
6	0.118	149	1.12	22	
7	0.120	156	1.21	20	1.25/0.11
8	0.120	185	1.08	20	
9	0.119	138	1.05	20	
10	0.100	165	0.77	20	
対照 1 (例 11)	0.118	151	1.21	17	1.20/0.17
対照 2 (例 11)	0.118	140	0.53	11	0.51/0.12

表 8 (つづき)

ブルー固定なし (例 22)

二量体 (例 5 および 6 参照)	モル $\times 10^3$	BLB 最大反射	スタップ	SDB (b) 反 射	SDB (c) 反 射
1	0.119	1.60	24	1.52	0.75
2	0.120	1.58	24	1.59	0.76

- 86 -

3	0.120	1.72	24	1.30	0.53
4	0.118	1.50	25	1.46	0.72
5	0.120	1.70	25	1.60	0.71
6	0.118	1.49	23	1.35	0.58
7	0.120	1.48	24	1.44	0.57
8	0.120	1.51	23	1.51	0.77
9	0.119	1.50	23	1.35	0.47
10	0.100	1.44	25	1.40	0.66
対照1 (例11)	0.118	1.72	24	1.13	0.33
対照2 (例11)	0.118	1.65	20	1.19	0.41

例 23

次のストック溶液を製造する。

成 分	量 (g)
2-(メチルビル-4')-ナフト-1',4,5)- -1,2,3-トリアゾール-2'-スルホン酸フェ ニルエステル (UV吸収剤)	0.78
7-(4'-クロロ-6'-ジエチルアミノ-1,3,5- -トリアジン-4'-イル)アミノ-3-フェニル クマリン (UV吸収剤)	3.88
トリメチロールプロパントリメタクリレート	132.50

- 87 -

てポリエチレンテレフタレート支持体上にコー
ティングして厚さ0.0003インチ(0.0076mm)の
のコーティングを生成させる。約10分間風乾
させた後、張りロールを使用して厚さ0.00075
インチ(0.019mm)のポリプロピレンカバーシ
ートを適用する。コーティングしたこのフィルム
をVスナップタブレットを通して次の二つの
放射線の各々に同時に露光させる。

(1) Xアーク® フリップトップ露光フレーム中
の2000ワットの脉冲式キセノンランプで20
秒、加圧フレーム中のフィルムから17イン
チ(43.18cm)]

(2) 450フィート燐光(4840cm燐光)の出力
の一連の802露光灯[60秒、加圧フレーム
中のフィルムから2インチ(5.08cm)]

露光後カバーシートを除去し、そして有色ト
ナーを各露光フィルムに散粉することにより適

- 88 -

ポリオキシエチル化トリメチロールプロパン トリブクリレート(分子量1000~1200)	31.00
テトラ(オキシエチレン)グリコールのモノ ラウリルエーテル(可溶性)	31.00
ポリメチルメタクリレート(非常に低分子量、 固有粘度1.37(4850キセノンフエンスケ 粘度計を使用して25℃で0.002g/0.25 mlで測定))	127.10
ポリビニルアセテート(〜86単位平均分子量)	49.60
2,2'-ジヒドロキシ4-メトキシ-ベンゾフェノン	0.31
ヒドロキノン	0.20
2-メルカプトベンゾキサゾール	2.79
メチレンクロリド	347.600

この溶液の38.6%区分量に、表6に記載の光
増感剤の各々 9.4×10^{-5} モルを加える。対照は
固体として二量体1はメチルエチルケトン中の
51%溶液として、そして残りはメチレンクロ
リド中15%溶液として)。この溶液を撹拌し
そして0.003インチ(0.076mm)ナイフを使用し

- 89 -

用する。次の結果が得られる。表9は放射線(1)
を、そして表10は放射線2を説明する。

表 9

二量体(表5および6参照)	露光速度*	感光速度**
1	7-10	1.63
2	7-12	3.0
3	5-9	1.13
4	7-10	1.63
5	7-11	1.79
6	7-11	1.79
7	7-9	1.50
8	8-11	2.05
9	6-10	1.42
10	6-9	1.29
対照1(例11)	5-11	
対照2(例11)	4-9	1.00

* 完全に重合されたスナップ対完全に未重合のスナ
ップ

**対照2のそれを1.0とした相対的な速度ファクタ

ー。速度ファクター = $\frac{1}{\log} \left[\frac{\text{スナップ露光}}{\text{対照2}} \right]$

- 90 -

実測値—ステップ番号対照2)左側値 $\times \log(\sqrt{Z})$
 $+ \text{antilog}[(\text{ステップ番号実測値—ステップ番}$
 号対照2)右側値 $\times \log(\sqrt{Z})]$ $\times \frac{1}{2}$

二量体(表5および6参照)	表 10	
	写真速度*	写真速度**
1	12-14	1.13
2	13-15	1.42
3	11-14	1.00
4	13-15	1.42
5	12-15	1.26
6	14-16	1.79
7	13-15	1.42
8	14-16	1.79
9	13-15	1.42
10	12-15	1.26
対照1(例11)	11-14	
対照2(例11)	11-14	1.00

* 完全重合ステップ対完全未重合ステップ

** 対照2のそれを1.0とした相対的な速度ファクター。

速度ファクターは表9の下に示した式により決定

-91-

ビクトリアビュアブルー-B0(CI 42595)	0.15
ベンゾトリアゾール	1.0
トリメ-(p-ジエチルアミノ-o-トリル) メタン	1.5
トリメ-(p-ジメチルアミノフェニル) メタン	0.5
メチレンクロリド	2709.0

この溶液の3.19%区分管に表6に記載の光増
 強剤の各々を 3.03×10^{-4} モルの量で加える(対
 照は固体として、二量体1はメチルエチルケト
 ン中の3.1%溶液として、そして残りはメチレ
 ンクロリド中1.5%溶液としてそれぞれ添加)。
 この溶液を攪拌しそして0.010インチ(0.25mm)
 ナイフを使用してポリエチレンテレフタレート
 フィルム上にコーティングして厚さ0.0015イ
 ンチ(0.038mm)のコーティングを生成させる。
 約50分風乾させた後、このフィルムを40psi
 (2.81 kg/cm^2)の圧力および220°F(105°C)

-93-

される。

例 24

次のストック溶液を製造する。

成 分	量(g)
ミヒラーのケトン	50
トリメチロールプロペントリ アクリレート	1450
トリエチレンジリコールジア セテート	200
トリクレシルホスフェート	200
ジオクチルフタレート	200
パーオキサイド開始されたポリ メチルメタクリレート(高分子 量、固有粘度は $\text{M} 50$ キヤノン フエンスケ粘度計を使用して 25°Cで0.25% CHCl_3 中で調 定して1.37)	200
パーオキサイド開始されたポリ メチルメタクリレート(低分子 量、 $\text{M} 50$ キヤノンフエンスケ 粘度計で25°Cで CHCl_3 中で調 定して0.21の固有粘度)	1450

-92-

で前以つて浄化した銅回路板に積層させる。
 このコーティングしたフィルムをパーキー・ア
 スコール(Berkey-Ascor)ユニット上の2.1個
 のステップを有する \sqrt{Z} ステップダブレットを通
 して30ユニット(約90秒間)露光させる。
 (2 KW「アダラクス®(Addalux)」水銀光重
 合体タイプのランプ)。露光後ポリエチレンテ
 レフタレートフィルムを除去し、そして未露光
 部分を、「リズトン®(Riston)」プロセサー
 中での1分現像サイクルの間にクロロエタンを
 使用して洗去する。次の結果が得られる。

表 11

二量体(表5および6参照)	感光速度*	感光速度**
1	6-8	1.71
2	6-8	1.71
3	6-7	1.41
4	7-8	2.0
5	6-8	1.71
6	5-6	1.0

-94-

7	5-4.5	1.09
8	7-8	2.0
9	6-7	1.41
10	6-8	1.71
対照1(例11)	3-5	
対照2(例11)	5-6	1.00

* 完全に重合されたステップに対する完全に未重合のステップ

** 対照2を1.0として相対的な速度ファクター、速度ファクターは表9の下式により決定されるがただし $\log(\sqrt{Z})$ を $\log \sqrt{Z}$ で置換する。

ESR スペクトル計で検査した場合イミダゾリルラジカルは検出の信号を示すことが知られている。信号の減少はラジカルが消失して出発物質たる二量体を与えることを示している。更に充分解によつて多くのイミダゾール化合物は有色遊離ラジカルを生成させることが知られている。励起放射の不存在下においては、これら

- 95 -

7の抽出源)。ラジカルにより発生された信号がある時間にかつて記録されそしてこれは対照に対しては200秒後には完全に消失する。例11のヘキサフェニルイミダゾール3に対しては、2000秒以上の後でも本来のものの $\frac{1}{2}$ の信号強度が検出される。すなわち本発明のヘキサフェニルイミダゾールから導かれたラジカルに対しては溶液中での寿命は10倍以上である。

例 例1~10の光感受性組成物に記載されているセルロースアセテートブチレート0.968、ヘキサフェニルイミダゾール0.15およびメチレンクロリド8.0gを含有するラッカーを0.32コーティングバーを使用してポリエチレンテレフタレートフィルム上にコーティングすることによりフィルムを製造する。このフィルムの重量は約0.56g/cm²である。ヘキサフェ

- 97 -

ラジカルは再結合してもとの二量体を生成させる。この二量化工程は熱または液体の増大された可塑性により高速度化せられる。ラジカルの吸収スペクトルの測定またはフィルムまたは処理中の比色測定の技術を使用してイミダゾリルラジカルの寿命を比較することができる。

次の実施例は本発明のイミダゾリル二量体から形成されるラジカルの増大されたラジカル寿命を説明する。

例25 エレクトロンスピン共鳴 ESR 測定

(A) 対照1(例11)とヘキサフェニルイミダゾール例11を3を使用して0.01モルのメチレンクロリド溶液を製造する。これらを「ブルーカー® (Bruker)」BR420 ESR スペクトロメーターの凹部内の0.1mm (ID) パイレックスチューブ中に挿入し、そして電子フラッシュガンによる数回のフラッシュに露光させる(表

- 96 -

ニルイミダゾール3(例11)を使用してつくられたフィルムを4.0mm (内径)のバイレックスチューブ中に挿入しそして紫外線を使用して数分間露光させる。試料を前記 ESR 測定装置の凹部に入れ、そして信号を記録させる。66時間後再び試料を走査する。それは最初の信号強度の40%を保持している。対照1(例11)を使用して製造された同様に露光されたフィルムは最初は信号を示すがしかし16時間後には信号を示さず、すなわち本発明のヘキサフェニルイミダゾールを含有させて製造されたフィルム中での有意により長いラジカル寿命を示す。

例11と3のヘキサフェニルイミダゾールを含有する溶液(A)は20028のg-ファクターに関しては7ガウス幅の単一 ESR 吸収を示す。この信号はまた照射フィルム(例)中でも観察されるがしかし8ガウスのわずかにより幅広い線が

- 98 -

みられる。

例 26

(A) 光学的測定によるラジカルの安定性

次に記載のヘキサフエニルビイミダゾール化合物を使用する以外は例25(例)に記載のようにしてフィルムを製造する。フィルムをキャリア (Dary) 型式17分光光度計中で700nmから300nmまで走査する。次いで試料を110秒間BLBランプからの紫外線で照射させる。次いで露光試料を同一波長範囲で更に走査(scan)させるために分光光度計に戻す。走査を22時間後にくりかえす。各試料の取扱いは大約同一時間長さを使用する。700~300nmの走査は約4分を要する。

露光および未露光のフィルム試料の間に最大の差が生ずるような波長を選択する。22時間経過した試料はその波長での光学濃度に低下を

-99-

示す。ラジカル濃度の低下は次式により決定される。

$$\text{ラジカル濃度損失}(R) = \frac{OD_{IRR} - OD_{22}}{OD_{IRR} - OD_{UN}}$$

式中、 OD_{IRR} は照射後のフィルムの光学濃度であり、 OD_{22} は22時間後のフィルムの光学濃度でありそして OD_{UN} は未照射フィルムの光学濃度である。

試料	波長(nm)	式	損失(%)
対照 1 例 11	380	$\frac{0.29-0.25}{0.29-0.23}$	100
対照 2 例 11	360	$\frac{0.38-0.23}{0.38-0.18}$	75
化合物 10 (表5および6)	460	$\frac{0.215-0.12}{0.215-0.065}$	65
化合物 3 (表5および6)	400	$\frac{0.75-0.44}{0.75-0.21}$	57
化合物 1 (表5および6)	400	$\frac{0.90-0.55}{0.90-0.23}$	62

これらのデータは本発明の化合物が対照に比

-100-

べてより長いラジカル寿命を有していることを示している。そして対照と本発明のヘキサフエニルビイミダゾール化合物との間の差は置換基により生ぜしめられる電子効果ならびに例えば本発明の4-フェニルオルト置換化合物により示される存在しうる立体効果がラジカル寿命に影響することを示している。

(B) カラリメトリ(比色)測定

前記フィルム試料を9.0秒間BLBランプ含有光源を使用して約9mw/cm²の放射で照射する。露光の前、露光の直後、そして露光の2時間後および67時間後にこのフィルムの反射測定を行う。反射の読みは「ホトマツチ[®](Photomatch)」300カラリメーターを使用して黒色タイル上のフィルムに関して実施される。読みは ΔL (より明色/より暗色)、 Δa (より赤色/より緑色)および Δb (より黄色/より青色)である。次の表

-101-

12に記載されている ΔE 値は平方値の和($\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2$)の平方根から導かれるものでありそしてこれはフィルム試料の色の全体的変化の近似値を与える。対照ヘキサフエニルビイミダゾールは露光後に比較的わずかな色を形成しそしてこれは2時間後には消失することが観察される。本発明のすべてのフィルム試料は色をより長時間保持した。このことは本発明のヘキサフエニルビイミダゾール化合物がより長いラジカル寿命を有していることを確認する。

表 12

ΔE 値の変化

フィルム試料 (表5および6参照)	露光前	露光後	露光 2時間後	露光 67時間後
1	1.5	6.2	5.1	5.1
2	1.3	5.0	3.3	3.1
3	0.6	5.0	2.3	1.8
4	1.4	6.1	4.4	4.4
5	1.6	5.7	3.7	2.8
6	1.7	3.1	2.6	2.6

-102-

7	1.8	5.2	3.3	2.8
8	1.6	5.3	4.5	4.3
9	1.5	5.1	3.5	3.5
10	1.3	6.0	4.7	4.7
対照1(例11)	1.1	1.9	1.1	--
対照2(例11)	1.5	2.6	1.0	--

このことは紫外線露光により形成されたラジカルは長時間にわたる高温においては再結合しうることを示している。この加熱試料の紫外線への感度率は1.22の光学密度まで色を生じさせる。

(c) 加熱によるラジカルの再結合

メチレンクロリド中の例11のヘキサフエニルビイミダゾール塩3の15%溶液を濾紙上にスポットし、そして紫外線照射により色形成させた後、この着色パターンの一部を85~95℃にセットしたオープン中に置く。

最初に、露光前にはその光学密度は0.38である。90秒の露光後その光学密度は1.40である。

時 間	露光(O.D.)	オープン加熱(O.D.)
1時間	1.37	1.15
1.75時間	1.34	1.06
2時間	1.33	1.02
2.0時間	1.20	0.64
4.4時間	1.16	0.56

-103-

特許出願人 イー・アイ・デニソン・ド・ネモアース・
アンド・カンパニー

代理人 弁理士 山下 白

-104-